

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

AKIKUSA et al.

Application No.: 09/891,501

Filed: June 27, 2001

For: SOLID OXIDE FUEL CELL

Group Art Unit: 1745

Examiner:

Attorney Dkt. No.: SHG-0047



CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

January 9, 2002

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-193750 filed on June 28, 2000

In support of this claim, certified copy(ies) of said original foreign application(s) is/are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document(s).

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 18-0013.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive script that reads "Carl Schaukowitch".

Carl Schaukowitch
Registration No. 29,211

Rader, Fishman & Grauer PLLC
1233 20th Street, N.W.,
Suite 501
Washington, D.C. 20036
Tel: (202) 955-3750
Fax: (202) 955-3751
CS/hk

RECEIVED
JAN 11 2002
TC 1700



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

US
0891501

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-193750

出願人

Applicant(s):

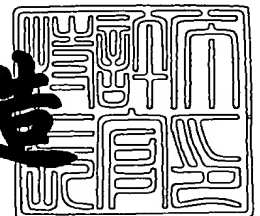
三菱マテリアル株式会社

RECEIVED
JAN 11 2002
TC 1700

2001年 6月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3060986

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00MB040J

【提出日】 平成12年 6月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 4/86

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

 【氏名】 秋草 順

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

 【氏名】 玉生 良孝

【特許出願人】

 【識別番号】 000006264

 【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100085372

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003285

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気極層(14)と燃料極層(13)の間に固体電解質層(16)が配された積層構造を有する固体酸化物燃料電池(11)において、

前記固体電解質層(16)はランタンガレート系酸化物からなりかつ第 1 イオン輸率及び第 1 導電率を有する第 1 電解質層(16a)とランタンガレート系酸化物からなりかつ前記第 1 イオン輸率より低い第 2 イオン輸率及び前記第 1 導電率より高い第 2 導電率を有する第 2 電解質層(16b)とが隣接して形成され、

前記空気極層(14)が前記第 1 電解質層(16a)又は前記第 2 電解質層(16b)に積層され、

前記燃料極層(13)が前記第 2 電解質層(16b)又は前記第 1 電解質層(16a)に積層された

ことを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項 2】 第 1 及び第 2 電解質層(16a,16b)が $L a_{1-a} A a G a_{1-(b+c)} B_b C o_c O_3$ で示される材料からそれぞれ構成され、かつ第 1 電解質層(16a)のコバルト添加量が零であるか又は第 2 電解質層(16b)のコバルト添加量の 8 0 %以下である請求項 1 記載の固体酸化物型燃料電池。

但し、式中

AはSr、Ca、Baの1種もしくは2種以上、

BはMg、Al、Inの1種もしくは2種以上、

aは0.05～0.3、

bは0～0.3、

cは0～0.2、

(b+c)は0.025～0.3である。

【請求項 3】 第 1 及び第 2 電解質層(16a,16b)を隣接させて構成された固体電解質層(16)の厚さが1 μm以上500 μm以下であって、前記第 1 電解質層(16a)の厚さが前記固体電解質層(16)の厚さの1%～20%である請求項 2 記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 4】 第 1 電解質層(16a)と第 2 電解質層(16b)が隣接する領域においてコバルトの含有量が前記第 2 電解質層(16b)から前記第 1 電解質層(16a)にかけて漸減する請求項 2 又は 3 記載の固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気極層と燃料極層の間に固体電解質層を配した固体酸化物型燃料電池（SOFC、固体電解質型燃料電池と呼ぶこともある）に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体酸化物型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体酸化物型燃料電池には、図 9（a）に示すような円筒型と図 9（b）に示すような平板型の 2 種類がある。図 9（a）に示す円筒型の単セルは、例えば、絶縁性多孔質セラミック円筒基体 1 の周囲に、空気極層 2、固体電解質層 3、燃料極層 4 を順に密着させて同心状に形成したものからなる。空気極の端子となる導電性のインタコネクタ 5 が、空気極 2 と接触し、燃料極 4 とは非接触となる状態で、固体電解質層 3 を貫通して形成されている。各層の形成は、溶射法、電気化学的蒸着法、スリップキャスト法などにより実施できる。

【0 0 0 3】

図 9（b）に示す平板型の単セルは、固体電解質層 3 の片側に空気極層 2、反対側に燃料極層 4 を設けた積層体からなる。単セル同士を、両面にガス流路を設けた緻密なインタコネクタ 5 を介して接続する。平板型の単セルは、まず固体電解質層をドクターブレード法、押出法などで形成したグリーンシートの焼結により形成し、その片面に空気極材料、反対面に燃料極材料をスラリーから塗布し、順次又は同時に焼結させることにより形成できる。或いは、固体電解質層と各電極層のグリーンシートをまず作製して重ね合わせ、一括焼成により焼結させるこ

ともできる。このような湿式法が安価であるが、円筒型と同様に、溶射法や電気化学的蒸着法も採用できる。

【0004】

このような固体酸化物型燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ H_2 、 CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とする。空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って、酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

【0005】

固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造とする。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要がある。かかる要件を満たす材料として、イットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）が、固体電解質材料として一般的に使用されている。

しかし、この安定化ジルコニアは、温度が低くなるとイオン伝導性が不足する不具合があった。例えば、 Y_2O_3 安定化ジルコニアのイオン伝導度は、 $1000^\circ C$ では $10^{-1} S/cm$ であるが、 $500^\circ C$ では $10^{-4} S/cm$ に低下するので、このような安定化ジルコニアを固体電解質層として使用した燃料電池の使用温度は通常 $1000^\circ C$ 前後の高温で運転されており、最低でも $800^\circ C$ 以上という高温に制限される不具合がある。

【0006】

この点を解消するために、ペロブスカイト型構造を取る酸化物イオン伝導体が提案されている（特開平11-335164）。この酸化物イオン伝導体は、一

般式： $L n_{1-x} A_x G a_{1-y-z} B 1_y B 2_z O_3$ で示され、この式において、 $L n$ はランタノイド系希土類金属であり、 A はアルカリ土類金属であり、 $B 1$ は非遷移金属であり、 $B 2$ は遷移金属である。即ち、この酸化物イオン伝導体は、ランタンガレート ($L n G a O_3$) を基本構造とし、これにアルカリ土類金属 (A)、非遷移金属 ($B 1$)、及び遷移金属 ($B 2$) の3種類、又はアルカリ土類金属 (A) 及び遷移金属 ($B 2$) の2種類の原子をドーブした、5元系 ($L n + A + G a + B 1 + B 2$) 又は4元系 ($L n + A + G a + B 2$) の複合酸化物である。

【0007】

このランタンガレート系酸化物の内、5/4元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体のBサイトのドーブ原子のうち遷移金属であるB2原子の割合とイオン伝導と電気伝導を含めた全電気伝導性及びイオン輸率との関係を図2に示す。ここでは酸化物イオン伝導体として、 $L a_{0.8} S r_{0.2} G a_{0.8} M g_{0.2-c} C o_c O_3$ のランタンガレート系酸化物を示している。このランタンガレート系酸化物は、安定化ジルコニアより高い酸化物イオン伝導性を示し、耐熱性が高く、高温はもちろん、温度が低下しても酸化物イオン伝導性が高く、更に酸素雰囲気から水素雰囲気までのあらゆる酸素分圧で（即ち、酸素分圧が低くても）イオン輸率の低下が小さく、酸化物イオン伝導が支配的であるか、又は混合イオン伝導性を示すことが確認されている。このため、このランタンガレート系酸化物を固体電解質層として使用することにより、通常1000℃の固体酸化物型燃料電池の作動温度を低下させることが期待されている。

【0008】

ここで、燃料電池をその効率の面から着目すると、酸化物イオンが燃料ガスと反応することにより燃料極に放出された電子が、固体電解質を伝導して空気極層側に戻ることを防止して燃料極に確実に残存させる必要がある。このためには、固体電解質のイオン輸率は1.0であることが理想的である。即ち、固体電解質における全伝導度が全て酸素イオンの伝導によるものであり、空気極層と燃料極層の間に電子の伝導が全くない状態であることが好ましい。特開平11-335164号公報に示されたランタンガレート系酸化物においてイオン輸率を1.0

に近づけるには、図 2 の内容から遷移金属 ($B 2_z$)、即ち $C o$ の添加量 (c 値) を減少させることが必要である。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 1 1 - 3 3 5 1 6 4 号公報に示されたランタンガレート系酸化物において、イオン輸率を 1. 0 に近づけるために遷移金属の $C o$ の添加量 (c 値) を減少させると、図 2 に示すように、イオン伝導と電子伝導を含めた全伝導度自体が減少し、燃料電池の性能自体が低下する不具合がある。

この点を解消するために、固体電解質層の厚さを極力薄くしてその全伝導度を高めることが考えられるが、厚さ自体を薄くすると、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としての機能を損なうおそれがあるため、その薄型化には限界があった。

本発明の目的は、固体電解質層の隔壁としての機能を損なうことなくそのイオン伝導度を高めて効率を向上し得る固体酸化物型燃料電池を提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、図 1 に示すように、空気極層 1 4 と燃料極層 1 3 の間に固体電解質層 1 6 が配された積層構造を有する固体酸化物燃料電池 1 1 の改良である。

その特徴ある構成は、固体電解質層 1 6 はランタンガレート系酸化物からなりかつ第 1 イオン輸率及び第 1 導電率を有する第 1 電解質層 1 6 a とランタンガレート系酸化物からなりかつ第 1 イオン輸率より低い第 2 イオン輸率及び第 1 導電率より高い第 2 導電率を有する第 2 電解質層 1 6 b とが隣接して形成され、空気極層 1 4 が第 1 電解質層 1 6 a に積層され、燃料極層 1 3 が第 2 電解質層 1 6 b に積層されたところにある。

なお、図示しないが、空気極層 1 4 を第 2 電解質層 1 6 b に積層し、燃料極層 1 3 を第 1 電解質層 1 6 a に積層してもよい。

【0 0 1 1】

請求項1に係る発明では、固体電解質層16をランタンガレート系酸化物により形成するので、従来のYSZからなる固体電解質層と比較して高い全電気伝導度を有する固体電解質層16を得るとともに、固体酸化物型燃料電池の作動温度を従来より低下させる。

また、空気極層14と固体電解質層16との界面近傍でイオン化された酸化物イオンは、第1電解質層16a側（又は第2電解質層16b側）から第2電解質層16b（又は第1電解質層16a）に移動して燃料極層13に到達して電子を放出する。放出された電子の一部は燃料極層13からこの第2電解質層16b（又は第1電解質層16a）に戻り空気極層14側に移動する。一方、第1電解質層16a（又は第2電解質層16b）はイオン輸率を比較的高くしていることから電子伝導度は極めて低い。このため電子が燃料極層13から固体電解質層16を通過して空気極層14に移動することは極めて困難となる。この結果、固体電解質層16全体におけるイオン伝導度は著しく向上して固体酸化物燃料電池の効率は向上する。

【0012】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、第1及び第2電解質層16a、16bが $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$ で示される材料からそれぞれ構成され、かつ第1電解質層16aのコバルト添加量が零であるか又は第2電解質層16bのコバルト添加量の80%以下である固体酸化物型燃料電池である。

但し、式中AはSr、Ca、Baの1種もしくは2種以上の元素であり、BはMg、Al、Inの1種もしくは2種以上の元素であり、aは0.05～0.3であり、bは0～0.3であり、cは0～0.2であり、(b+c)は0.025～0.3である。

図2に示すように、ランタンガレート系酸化物のイオン輸率（電気伝導に占めるイオン性伝導の割合）は特にc値により変動し、c値が低ければイオン輸率は向上する。一方、上式でc値が大きければ、導電性が高いが、イオン輸率は低くなる。この請求項2に係る発明では、第1電解質層16aのコバルト添加量を第2電解質層16bのコバルト添加量より小さくすることにより、第2電解質層1

6 b に比較してイオン輸率が高い第 1 電解質層 1 6 a を比較的容易かつ確実に得る。

【 0 0 1 3 】

請求項 3 に係る発明は、請求項 2 に係る発明であって、第 1 及び第 2 電解質層 1 6 a, 1 6 b を隣接させて構成された固体電解質層 1 6 の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であって、第 1 電解質層 1 6 a の厚さがその固体電解質層 1 6 の厚さの 1% ～ 20% である固体酸化物型燃料電池である。

請求項 2 における第 1 電解質層 1 6 a はコバルトの添加量を小さくしてイオン輸率を比較的高くしている関係上、全伝導度は第 2 電解質層 1 6 b に比較して低くなる。この請求項 3 に係る発明では、第 1 電解質層 1 6 a の厚さを固体電解質層 1 6 の厚さの 1% ～ 20% と比較的薄く形成して、固体電解質層 1 6 の全体の厚さに対する第 1 電解質層 1 6 a の割合を著しく低下させているため、第 1 電解質層 1 6 a における全伝導度は高められる。このため、この第 1 電解質層 1 6 a と第 2 電解質層 1 6 b を隣接させた固体電解質層 1 6 における全伝導度は比較的高く維持される。一方、固体電解質層 1 6 の燃料ガスと空気を直接接触させないという本来の機能は隣接させた第 1 電解質層と 1 6 a と第 2 電解質層 1 6 b との双方により確保されるので、第 1 電解質層 1 6 a のみを薄くしてもその機能が損なわれることはない。

【 0 0 1 4 】

ここで、第 1 電解質層 1 6 a の厚さの固体電解質層 1 6 の厚さに対する好ましい割合は 3% ～ 10% であって、第 1 及び第 2 電解質層 1 6 a, 1 6 b を隣接させて構成された固体電解質層 1 6 の好ましい厚さは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。第 1 電解質層 1 6 a の厚さの固体電解質層 1 6 の厚さに対する比が 1% 未満であると第 1 電解質層にピンホールが生じるおそれがあり、 20% を越えると固体電解質層 1 6 全体における全伝導度が低下する。また、固体電解質層 1 6 全体の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 未満であると固体電解質層 1 6 の隔壁としての機能が損なわれ、 $500\ \mu\text{m}$ を越えると固体電解質層 1 6 全体における全伝導度が低下して燃料電池の効率が低下する。

【 0 0 1 5 】

請求項4に係る発明は、請求項2又は3に係る発明であって、第1電解質層16aと第2電解質層16bが隣接する領域においてコバルトの含有量が第2電解質層16bから第1電解質層16aにかけて漸減する固体酸化物型燃料電池である。

この請求項4に係る発明では、第1及び第2電解質層16a、16bを同時に作製することが可能になり、独立に形成された第1電解質層16aと第2電解質層16bを積層する場合に比較して固体電解質層16を比較的容易かつ安価に得ることができる。第1及び第2電解質層16a、16bを同時に作製する具体例として、単一組成の電解質のグリーンシートを焼成する際にグリーンシート上面にアルミナセッターを置いて焼成することにより作製することが挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1に示すように、固体酸化物型燃料電池11は水素ガス等の燃料に接する燃料極層13と、空気に接する多孔質の空気極層14と、これらの燃料極層13と空気極層14との間に介装される固体電解質層16を備える。この燃料電池11は燃料極層13と空気極層14とにより固体電解質層16を挟持する積層構造を有し、燃料極層13に接するように水素を流通させ、空気極層14に接するように空気を流通させ、この状態で燃料極層13－空気極層14間に負荷を電氣的に接続すると、水素が燃料となりかつ空気が酸化剤となって、即ち燃料極層13が負極となりかつ空気極層14が正極となって、図示しない負荷に電流が流れるように構成される。

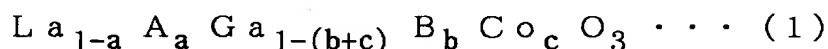
【0017】

固体電解質層16は第1電解質層16aと第2電解質層16bとを隣接させることにより形成され、第1電解質層16a及び第2電解質層16bはそれぞれランタンガレート系酸化物から作られる。固体電解質層16は、独立に形成された第1電解質層16aと第2電解質層16bを積層するか、或いは、製造時に表層からコバルトを部分的に除去することによって固体電解質層16を形成する。表層からコバルトを部分的に除去する場合には、第1及び第2電解質層16a、1

6 b を同時に作製することもでき、独立に形成された第 1 電解質層 1 6 a と第 2 電解質層 1 6 b を積層する場合に比較して固体電解質層 1 6 を比較的容易かつ安価に得ることができる。

【 0 0 1 8 】

具体的に、第 1 電解質層 1 6 a 及び第 2 電解質層 1 6 b は、下記の一般式で示されるランタンガレート系酸化物でそれぞれ作られる。



上記一般式 (1) において、A は Sr、Ca、Ba の 1 種もしくは 2 種以上の元素であり、B は Mg、Al、In の 1 種もしくは 2 種以上の元素である。即ち、本発明の固体電解質層 1 6 はランタノイド・ガレート (LnGaO_{3-d}) を基本構造とし、これにアルカリ土類金属 (A)、非遷移金属 (B) 及び遷移金属である Co の 3 種類の元素をドーブした 5 元系 ($\text{Ln} + \text{A} + \text{Ga} + \text{B} + \text{Co}$) の複合酸化物である。

【 0 0 1 9 】

また一般式 (1) で表される固体電解質層 1 6 はペロブスカイト型結晶構造を有し、 ABO_{3-d} で示されるペロブスカイト型結晶構造の A サイトを上記一般式 (1) の Ln 元素及び A 元素が占め、B サイトを Ga 元素、B 元素及び Co 元素が占める。本来は 3 価金属が占める A サイト及び B サイトの一部を 2 価金属 (例えば、A サイトを占める上記 A 元素、B サイトを占める上記 B 元素) 及び遷移金属 (B サイトを占める上記 Co 元素) が占めることにより酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が現れる。従って、酸素原子数はこの酸素空孔の分だけ減少することになる。

【 0 0 2 0 】

一般式 (1) の a は A 元素の原子比であり、0.05 ~ 0.3、好ましくは 0.10 ~ 0.25 の範囲に設定される。b は B 元素の原子比であり、0 ~ 0.3、好ましくは 0.05 ~ 0.2 の範囲に設定される。c は Co 元素の原子比であり、0 ~ 0.2、好ましくは 0.03 ~ 0.1 の範囲に設定される。(b + c) は 0.025 ~ 0.30、好ましくは 0.10 ~ 0.25 の範囲に設定される。a を 0.05 ~ 0.3 の範囲に限定したのは上記範囲を外れると電気伝導性が低

下するためである。c を 0 ～ 0.2 の範囲に限定したのは、c が増大するほど電気伝導性は高くなるが、イオン輸率（酸化物イオン伝導性の割合）が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。（b + c）を 0.025 ～ 0.3 の範囲に限定したのは、（b + c）が大きくなるにつれて電気伝導性が高くなるが、イオン輸率が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。

【0021】

一般式（1）において、A 元素は好ましくは Sr であり、B 元素は好ましくは Mg である。また、上の各式で、酸素の原子比は 3 と表示されているが、当業者には明らかなように、例えば、a が 0 ではない場合には酸素空孔を生じるので、実際には酸素の原子比は 3 より小さい値をとることが多い。しかし、酸素空孔の数は、A、B の添加元素の種類や製造条件によっても変化するので、便宜上、酸素の原子比を 3 として表示する。

一般式（1）で示される材料は、高温の酸化性雰囲気から還元性雰囲気まで化学的に安定であり、導電率の著しい変動がない。従って、固体酸化物型燃料電池 11 の固体電解質層 16 として使用するのに適した材料である。更に、YSZ に比べてどの温度でも導電性が高いため、例えば、600 ～ 800℃ という YSZ では導電性が低いため使用できなかった比較的低い温度範囲でも、燃料電池 11 の固体電解質層 16 として十分な酸化物イオン伝導性を示す。もちろん、1000℃ を超えるような高温でも安定であり、そのような温度で使用することもできる。

【0022】

図 2 に示すように、一般式（1）で示される材料は、Co の原子比である c 値が増大するほど電気伝導性は高くなる。これは、Co 元素が遷移金属であり、原子価の変動により n 型又は p 型の電子性電気伝導を発現し易いため、この原子が多くなるほど電子性電気伝導が増大して、電気伝導性が高くなるためである。従ってそれに伴って、酸化物イオン伝導性の割合（イオン輸率）は低下することになる。具体的に、c 値が 0.15 以下の 5 元系複合酸化物であれば、イオン輸率が 0.7 以上となり、特に c 値が 0.10 以下であるとイオン輸率は 0.9 以上と高い酸化物イオン伝導体として機能する。但し、この場合は B サイトに非遷移

金属であるB元素がある程度含まれていないと、電子性電気伝導の寄与の割合を0.3以下に維持できない。

【0023】

逆に、c値が0.15を超えると、イオン輸率が0.7以下に下がって、電子-イオン混合伝導体として機能するようになる。注目すべきことに、Mg（B元素）が完全にCoで置換された4元系の複合酸化物でも、イオン輸率は約0.3にとどまり、なお電子-イオン混合伝導体（即ち、酸化物イオン混合伝導体）として十分に機能し、伝導性は最も高くなる。

第1電解質層16a及び第2電解質層16bは、上記の一般式（1）で示されるランタンガレート系酸化物でそれぞれ作られるが、第1電解質層16aのコバルト添加量は第2電解質層16bのコバルト添加量より小さいように調整され、第1電解質層16aはイオン輸率が第2電解質層に比較して高く作られ、第2電解質層16bは導電率が第1電解質層16aに比較して高く作られる。このような第1電解質層16a及び第2電解質層16bは積層されて固体電解質層16が形成される。

【0024】

第1電解質層16aと第2電解質層16bの積層は、両膜ともグリーンシート状態で、例えば熱圧着により積層してから一括焼成してもよく、また、焼成した第1又は第2電解質層16a、16bの上に第2又は第1電解質層16b、16aをスラリーコーティング法、又はスクリーン印刷法等の方法により積層して焼成してもよい。焼成工程が少ないという点では、一括焼成が有利である。第1及び第2電解質層16a、16bの成形方法としては、ドクターブレード法以外に、圧縮成形、静水圧プレス、鋳込成形なども利用できる。また、例えば、一方の膜は、他方の膜のグリーンシートの上に、スラリーコーティング或いはドクターブレードコーティング等の方法で直接成形することもできる。また、焼結体の上にスラリーコーティング或いはスクリーン印刷或いは溶射などの方法を利用して、直接形成することもできる。

【0025】

また第1及び第2電解質層16a、16bは、上記の方法以外に、単一組成の

電解質のグリーンシートを焼成する際にグリーンシート上面にアルミナセッターを置いて焼成することにより作製することができる。即ち、この焼成によりグリーンシート中にコバルトがアルミナセッターに移動し、固体電解質層 1 6 においてアルミナセッターを被せた上面側にコバルト量の少ない第 1 電解質層 1 6 a が形成され、固体電解質層 1 6 の残部が第 2 電解質層 1 6 b になる。また焼成温度や焼成時間を変化させることにより、第 1 電解質層 1 6 a のコバルト量や膜厚を変化させることもできる。

【 0 0 2 6 】

焼成後で、第 1 電解質層 1 6 a の厚さが第 2 電解質層 1 6 b の厚さの 1 % ~ 2 0 % であって、固体電解質層 1 6 全体の厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下に設定される。第 1 電解質層 1 6 a と第 2 電解質層 1 6 b とを積層した状態で熱処理を施して両者を一体化させる。熱処理条件は、特に制限されないが、好ましい熱処理温度は $1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲である。この温度での熱処理は一般に 1 ~ 100 時間の範囲で行われる。熱処理雰囲気は空気で十分であるが、不活性ガス雰囲気でもよい。このように作られた固体電解質層 1 6 の第 1 電解質層 1 6 a に空気極層 1 4 を積層し、第 2 電解質層 1 6 b に燃料極層 1 3 を積層して固体酸化物型燃料電池 1 1 が形成される。また図示しないが、固体電解質層の第 2 電解質層に空気極層を積層し、第 1 電解質層に燃料極層を積層して固体酸化物型燃料電池を形成してもよい。上記積層の仕方に拘らず、形成された燃料電池はそれぞれ同等の発電性能が得られる。

【 0 0 2 7 】

このように構成された固体酸化物型燃料電池の動作を説明する。

空気極層 1 4 側に供給された酸素は、空気極層 1 4 内の気孔を通して固体電解質層 1 6 との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って、酸化物イオン (O^{2-}) にイオン化される。この酸化物イオンは、第 1 電解質層 1 6 a 側から燃料極の方向に向かって固体電解質層 1 6 内を拡散移動する。ここで第 1 電解質層 1 6 a はコバルトの添加量を小さくしてイオン輸率を比較的高くしている関係上、全伝導度が第 2 電解質層 1 6 b に比較して低いけれども、第 1 電解質層 1 6 a の厚さは第 2 電解質層 1 6 b の厚さの 1 % ~ 2 0 % であり、非常に薄

いため、固体電解質層 1 6 全体の全伝導度に対する第 1 電解質層 1 6 a の割合は著しく低いため、固体電解質層 1 6 全体から見た全導電度の低下は抑制され、その全伝導度は比較的高い値に維持されて酸化物イオンは、第 1 電解質層 1 6 a から第 2 電解質層 1 6 b に移動する。

【 0 0 2 8 】

第 1 電解質層 1 6 a 側から第 2 電解質層 1 6 b に移動した酸化物イオンはこの第 2 電解質層 1 6 b を更に通過する。ここで、第 2 電解質層 1 6 b はコバルトの添加量が第 1 電解質層 1 6 a より多く、全伝導度が第 1 電解質層 1 6 a に比較して高い。このため、第 2 電解質層 1 6 b の厚さが第 1 電解質層 1 6 a の厚さより厚くても、第 1 電解質層 1 6 a 側から第 2 電解質層 1 6 b に移動した酸化物イオンは著しい抵抗を受けることなく燃料極との界面近傍に到達する。第 2 電解質層 1 6 b と燃料極層 1 3 との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で燃料ガスと反応して反応生成物 (H_2O 、 CO_2 等) を生じ、燃料極に電子を放出する。この電子は燃料極層 1 3 と空気極層 1 4 間に接続された負荷に電流として流れて燃料電池本来の機能を発揮する。

一方、第 2 電解質層 1 6 b は全伝導度が高いため、放出された電子の一部は燃料極層 1 3 からこの第 2 電解質層 1 6 b に戻り空気極層 1 4 側に移動しようとする。しかし、第 2 電解質層 1 6 b を空気極層 1 4 側に電子が移動しても、第 2 電解質層 1 6 b と空気極層 1 4 の間には薄い第 1 電解質層 1 6 a が存在する。この第 1 電解質層 1 6 a はコバルトの添加量を小さくしてイオン輸率を比較的高くしているため、電子伝導度は極めて低い。このため電子は燃料極層 1 3 から固体電解質層 1 6 を通過して空気極層 1 4 に移動することはできず、第 2 電解質層 1 6 b 中を更に移動して最終的に燃料極層 1 3 からこれに接続された負荷に電流として流れる。

【 0 0 2 9 】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

< 実施例 1 >

図 1 に示すように、直径が 7 5 m m、厚さが 6 0 μ m の燃料極層 1 3 と、直径

が75mm、厚さが100 μ mの固体電解質層16と、直径が75mm、厚さが40 μ mの空気極層14とを積層して ϕ 75mmの燃料電池11を形成した。

空気極層14は $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ という組成を有する酸化物イオン混合伝導体を使用し、燃料極層13はNiと $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ という組成を有する化合物との混合体を使用した。

一方、固体電解質層16は第1電解質層16aと第2電解質層16bとを積層して形成し、第1電解質層は $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.775}\text{Mg}_{0.125}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ という組成を有する化合物を使用し、第2電解質層は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-d}$ という組成を有する酸化物イオン伝導体を使用した。

【0030】

固体電解質層の具体的形成手順は粉末原料を上記した割合でそれぞれ配合し、よく混合した原料混合物を別々に900～1200℃で予備焼成し、得られた仮焼体をボールミルにより粉碎し、その後バインダ及び溶剤等を加えてスラリーを作製した。このように別々に作られたスラリーを用い、ドクターブレード法により第1及び第2電解質層となるグリーンシートを積層された状態で同時に成形した。このように形成されたグリーンシートをその後乾燥空气中で十分乾燥させた後、1300℃～1500℃で焼結して固体電解質層を形成した。得られた固体電解質層16の厚さは100 μ mであった。また、第1電解層の厚さは5 μ mであり第2電解質層の厚さに対する第1電解質層の厚さの比は5%であった。

その後この固体電解質層の第2電解質層16bに燃料極層を1000℃～1200℃で焼き付け、この第1電解質層16aに空気極層を800℃～1100℃で焼き付けて燃料電池を得た。このようにして得られた燃料電池を実施例1とした。

【0031】

<実施例2>

単一組成である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{3-d}$ のグリーンシートの片面にアルミナセッターを被せて焼成した。これによりこのシートのアルミナセッターを被せた側にコバルト量の少ない第1電解質層16aが形成され、このシートの残部が第2電解質層16bになった。この第1及び第2電解質層16

a, 16bからなる全厚100 μ mの固体電解質層16を用いて実施例1と同様に燃料電池を得た。このようにして得られた燃料電池を実施例2とした。この方法によって作製した固体電解質層16の断面をEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 分析によって各元素を定量分析した。その結果を表1に示す。表1ではアルミナセッターを被せた固体電解質層16の表面からの深さdにおける各元素の分析量を示している。

表1から明らかなように、深さ15 μ mまでは第1電解質層が形成され、残部は第2電解質層により形成されていた。

【0032】

【表1】

元素	固体電解質層の表面からの深さd(μ m)						
	5	10	15	25	50	70	95
La	0.902	0.901	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900
Sr	0.098	0.099	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Ga	0.824	0.822	0.820	0.812	0.800	0.800	0.800
Mg	0.144	0.142	0.142	0.132	0.122	0.120	0.120
Co	0.032	0.036	0.038	0.066	0.078	0.080	0.080
膜	第1電解質層			第2電解質層			

(各元素の単位はatomic%である。La+Sr=1.0, Ga+Mg+Co=1.0である。)

【0033】

<実施例3>

固体電解質層の第1電解質層16aに燃料極層を1000℃～1200℃で焼き付け、この第2電解質層16bに空気極層を800℃～1100℃で焼き付けた以外、実施例1と同様にして燃料電池を得た。このようにして得られた燃料電池を実施例3とした。

【0034】

<比較例1>

第1電解質層が形成されなかったことを除いて、実施例1と同様に燃料電池を形成した。この時の第2電解質層からなる固体電解質層16の厚さは実施例1と同様に100 μ mとした。この燃料電池を比較例1とした。

<比較例 2>

第 2 電解質層が形成されなかったことを除いて、実施例 1 と同様に燃料電池を形成した。この時の第 1 電解質層からなる固体電解質層 1 6 の厚さは実施例 1 と同様に 1 0 0 μ m とした。この燃料電池を比較例 2 とした。

<比較例 3>

固体電解質層が Y S Z から構成されたことを除いて、実施例 1 と同様に燃料電池を形成した。この時の Y S Z からなる固体電解質層 1 6 の厚さは実施例 1 と同様に 1 0 0 μ m とした。この燃料電池を比較例 3 とした。

<比較試験>

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の 6 5 0 $^{\circ}$ C の各燃料電池の雰囲気中における発電性能を、燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして空気をそれぞれ用い、また固体電解質層の厚さをそれぞれ 1 0 0 μ m の一定にして、測定した。実施例 1 ～ 3 の結果を図 3 ～ 図 5 に、比較例 1 ～ 3 の結果を図 6 ～ 図 8 にそれぞれ示す。

【 0 0 3 5 】

<評価>

固体電解質層が Y S Z から構成された比較例 3 (図 8) における発電性能は、固体電解質層がランタンガレート系酸化物から構成された実施例 1 (図 3)、実施例 2 (図 4)、実施例 3 (図 5)、比較例 1 (図 6) 及び比較例 2 (図 7) に比較して著しく低下していることが判る。これはランタンガレート系酸化物の低温におけるイオン輸率が Y S Z におけるイオン輸率に比較して高いことに起因するものと考えられる。

一方、固体電解質層をランタンガレート系酸化物から構成した比較例 1 及び 2 であっても、その発電性能は実施例 1 ～ 実施例 3 に及んでいないことが判る。これは、比較例 2 では固体電解質層自体の全伝導度自体が低下していることに起因するものと考えられる。一方、比較例 1 では全伝導度に対するイオン輸率が低下していることに起因するものと考えられる。

以上の内容から本発明では全伝導度及びその伝導度におけるイオン輸率は従来のランタンガレート系酸化物の単体からなる固体電解質層を有する酸化物燃料電池に比較してその効率が高められることが判る。

【0036】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、固体電解質層がランタンガレート系酸化物からなりかつイオン輸率が第2電解質層に比較して高い第1電解質層とランタンガレート系酸化物からなりかつ導電率が第1電解質層に比較してイオン輸率が高い第2電解質層とを隣接して形成したので、従来のYSZからなる固体電解質層と比較して高い全電気伝導度を得られ、固体酸化物型燃料電池の作動温度をYSZを使用した従来の燃料電池に比較して低下させることができる。また、燃料極層から第2電解質層を通過して空気極層側に移動しようとする電子を、第1電解質層が阻害するので、固体電解質層全体におけるイオン伝導度を著しく向上させることができる。

【0037】

また、第1及び第2電解質層を $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$ で示される材料からそれぞれ構成し、第1電解質層のコバルト添加量を第2電解質層のコバルト添加量より小さくすれば、第2電解質層に比較してイオン輸率が高い第1電解質層を比較的容易かつ確実に得ることができる。更に、第1電解質層の厚さを固体電解質層の厚さの1%～20%にすれば、固体電解質層の全体の厚さに対する第1電解質層の割合が低下し、第1電解質層における全伝導度は高められ、この第1電解質層と第2電解質層を隣接させた固体電解質層における全伝導度を比較的高く維持することができる。この結果、本発明では、固体電解質層の隔壁としての機能を損なうことなくそのイオン伝導度を高めて固体酸化物型燃料電池の効率を十分に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の固体酸化物型燃料電池を示す要部断面構成図。

【図2】

5/4元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体の遷移金属と電気伝導性及びイオン輸率との関係を示すグラフ。

【図3】

本発明の実施例 1 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 4】

本発明の実施例 2 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 5】

本発明の実施例 3 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 6】

本発明の比較例 1 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 7】

本発明の比較例 2 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 8】

本発明の比較例 3 における燃料電池の発電性能を示す図。

【図 9】

(a) は円筒型の固体酸化物型燃料電池の単燃料電池を示す斜視図であり、

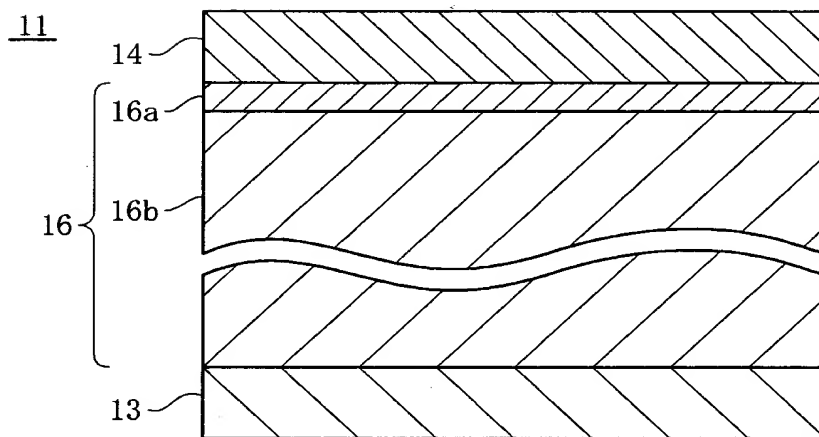
(b) は平板型の固体酸化物型燃料電池の単燃料電池を分解した斜視図である

【符号の説明】

- 1 1 固体酸化物燃料電池
- 1 3 燃料極層
- 1 4 空気極層
- 1 6 固体電解質層
- 1 6 a 第 1 電解質層
- 1 6 b 第 2 電解質層

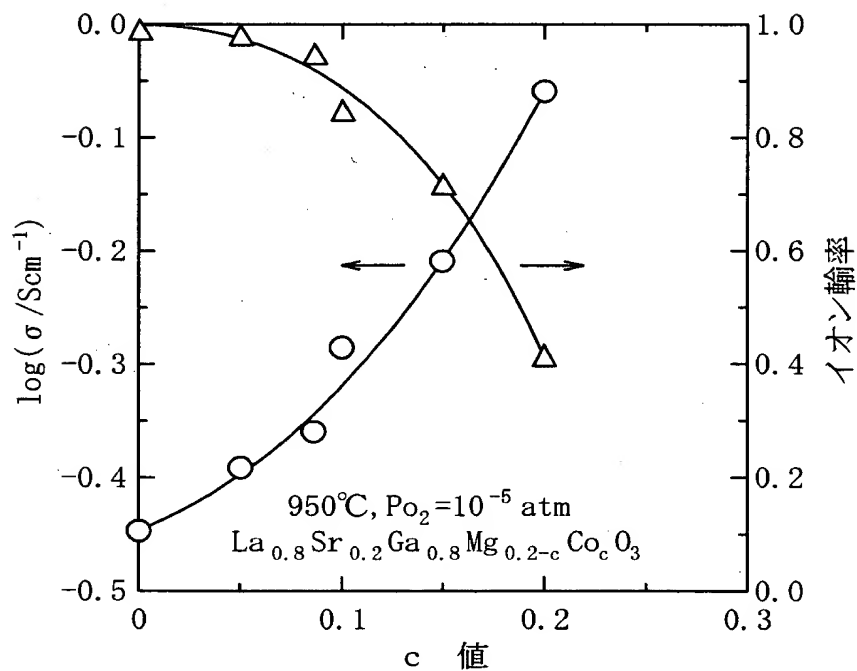
【書類名】 図面

【図 1】

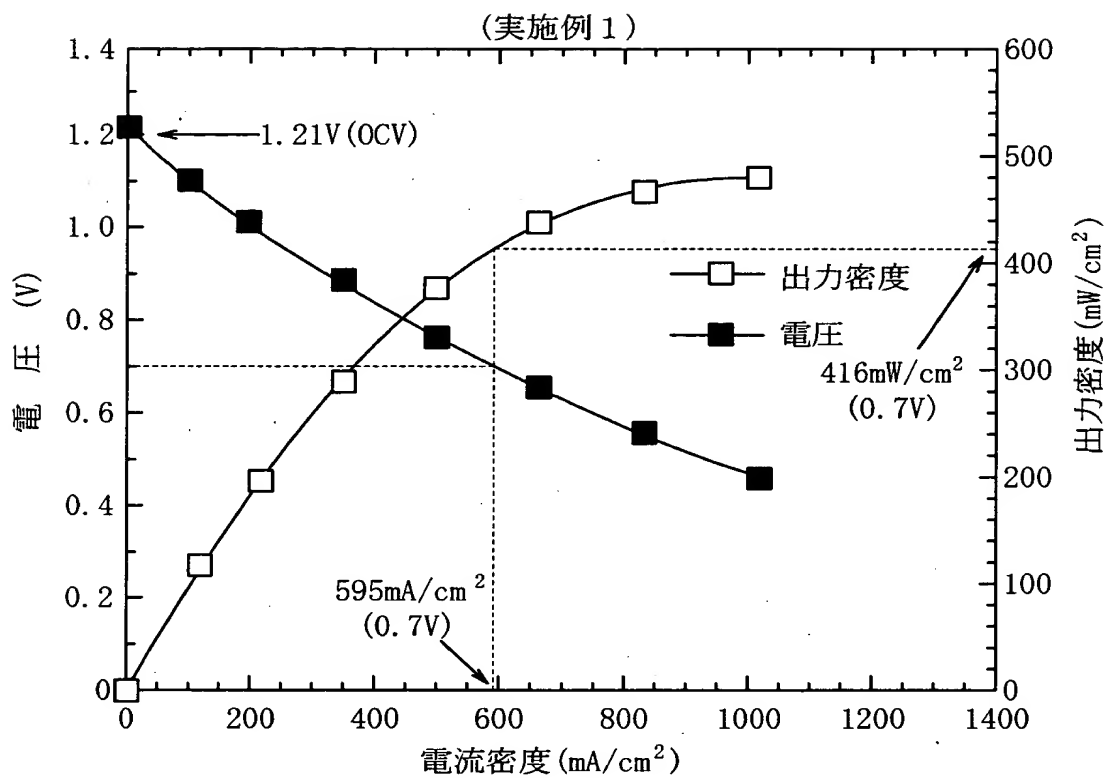


- | | |
|---------------|------------|
| 11 固体氧化物型燃料電池 | 16 固体電解質層 |
| 13 燃料極層 | 16a 第1電解質層 |
| 14 空気極層 | 16b 第2電解質層 |

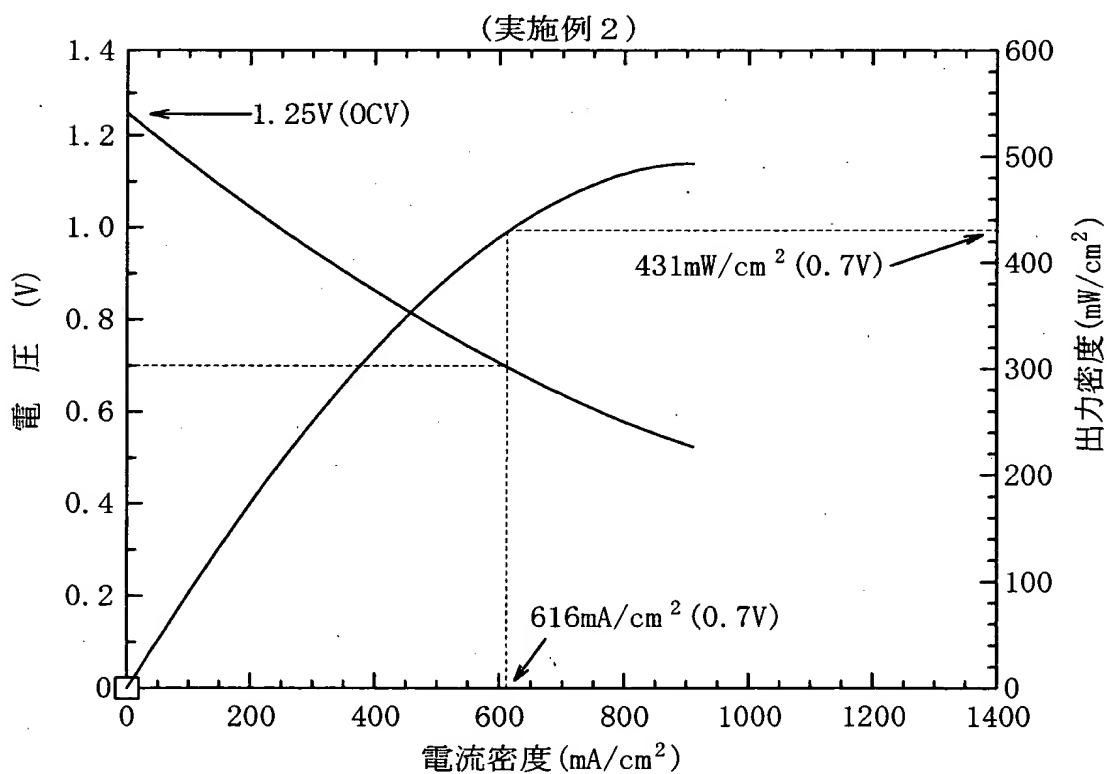
【図 2】



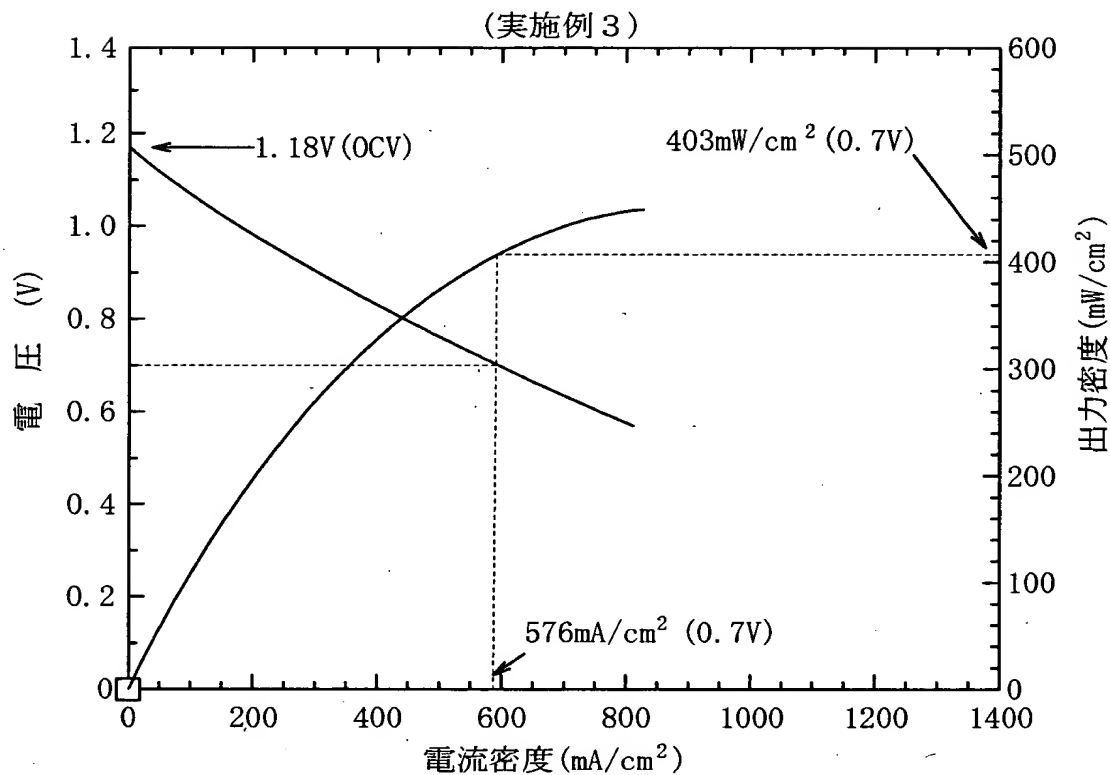
【図 3】



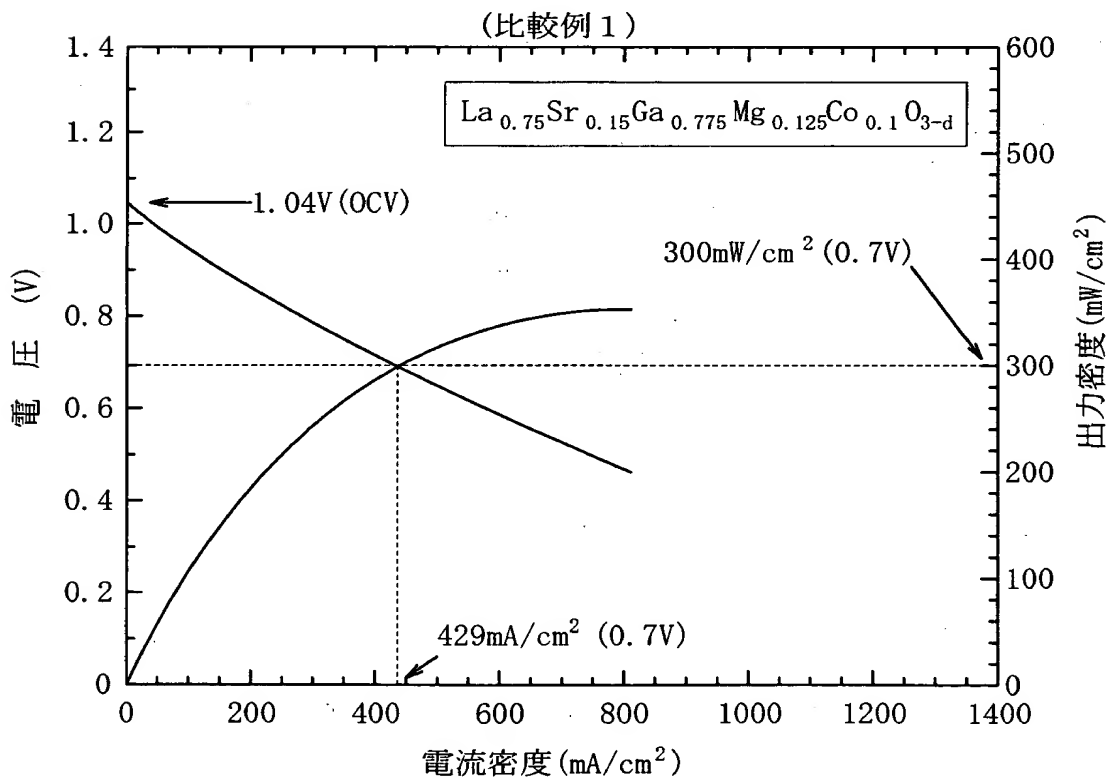
【図 4】



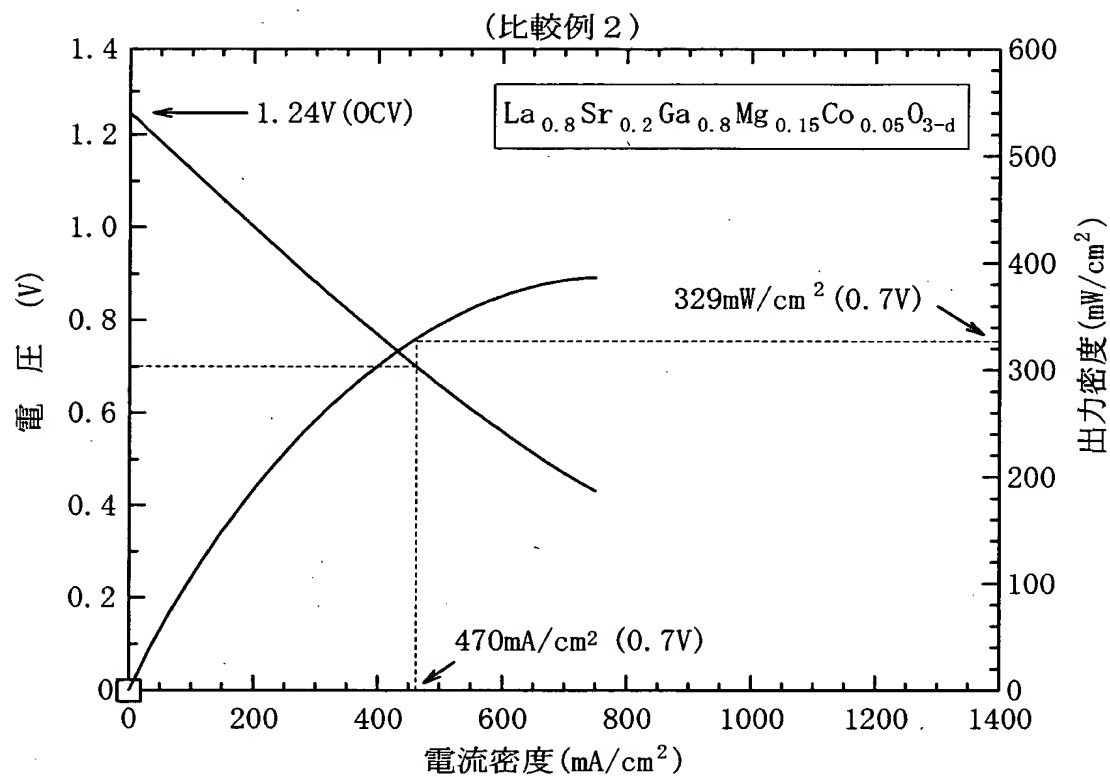
【図 5】



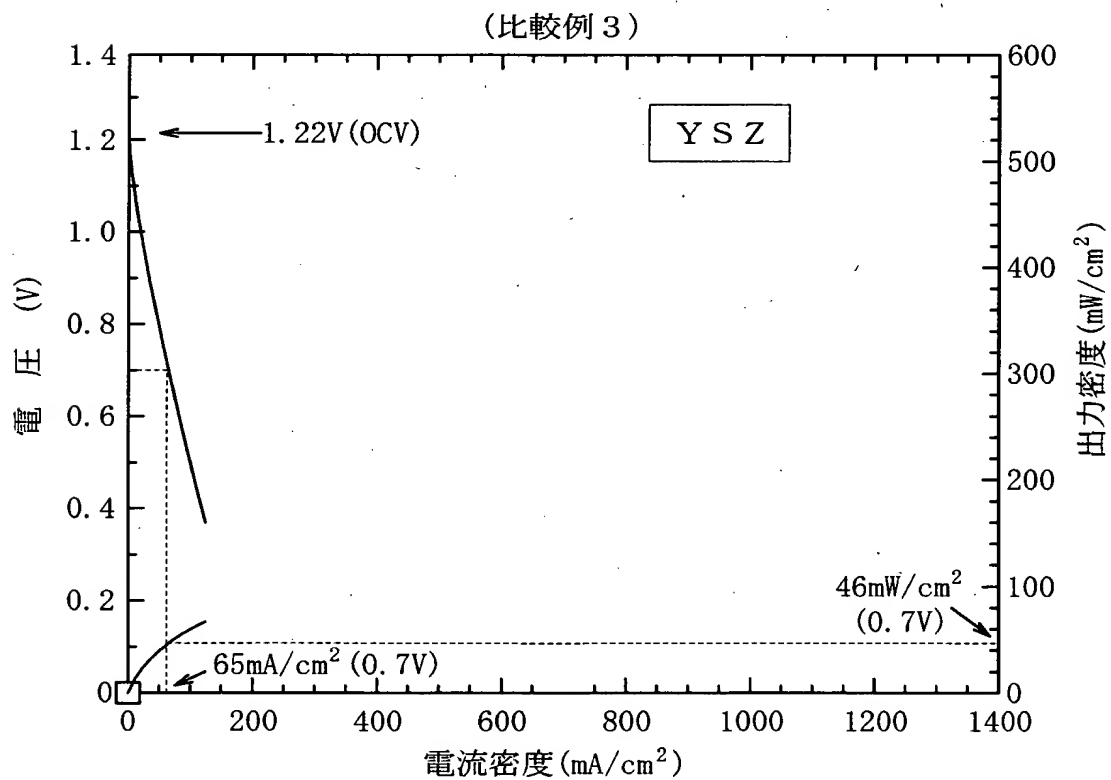
【図 6】



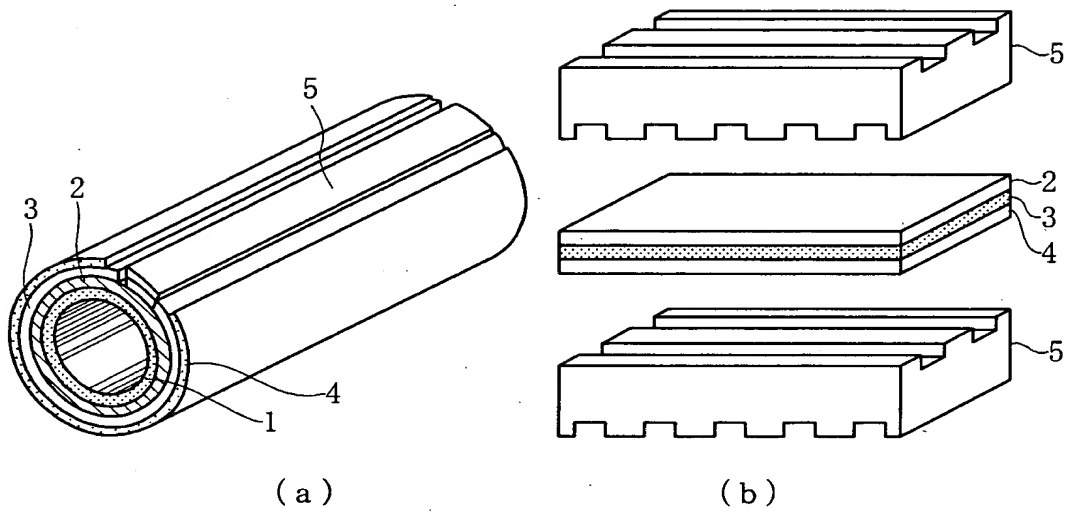
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体電解質層の隔壁としての機能を損なうことなくそのイオン伝導度を高めて発電効率が改善された固体酸化物型燃料電池 1 1 を構築する。

【解決手段】 固体酸化物燃料電池 1 1 は、空気極層 1 4 と燃料極層 1 3 の間に固体電解質層 1 6 が配された積層構造を有する。固体電解質層 1 6 はランタンガレート系酸化物からなりかつ第 2 電解質層に比較してイオン輸率が高い第 1 電解質層とランタンガレート系酸化物からなりかつ導電率が第 1 電解質層に比較して高い第 2 電解質層 1 6 b とを隣接して形成され、空気極層 1 4 は第 1 電解質層 1 6 a に積層され、燃料極層 1 3 が第 2 電解質層 1 6 b に積層される。それぞれの電解質層が $\text{La}_{1-a} \text{A}_a \text{Ga}_{1-(b+c)} \text{B}_b \text{Co}_c \text{O}_3$ で示される材料からなり、第 1 電解質層のコバルト添加量が第 2 電解質層のコバルト添加量より小さく、第 1 電解質層の厚さが固体電解質層の厚さの 1 % ~ 2 0 % である。

【選択図】 図 1

特2000-193750

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社